

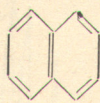
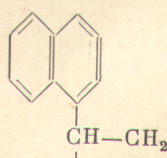

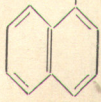
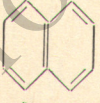
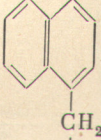
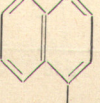
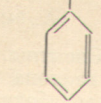
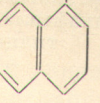
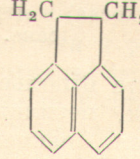
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

А. В. Карякин, Л. И. Аникина и В. М. Пивоваров

Исследованы спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции молекул группы динафтилов, бензилнафталина и аценафтена. Показано, что спектры флуоресценции исследованных веществ наиболее специфичны, что открывает возможность их использования для аналитических целей.

В работе приведены результаты исследования оптических свойств, сопоставленных со структурой молекул группы динафтилов (динафтил, динафтилметан, динафтилэтан), бензилнафталина и аценафтена. Все соединения, кроме аценафтена, были синтезированы или выделены в лаборатории Института физической и органической химии АН СССР. Структурные формулы исследуемых соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Структурная формула	Соединение	Структурная формула
Нафталин		Динафтилэтан	
Динафтил			
Динафтилметан		Бензилнафталин	
			
		Аценафтен	

В то время как оптические свойства дифенилов хорошо известны [1-10] и находят применение на практике, для динафтилов таких сведений нет. Однако оптические свойства этих соединений могут иметь практическое

значение как основа эффективного аналитического метода. Кроме того, представляет интерес зависимость оптических свойств от структуры молекулы каждого из данной группы соединений.

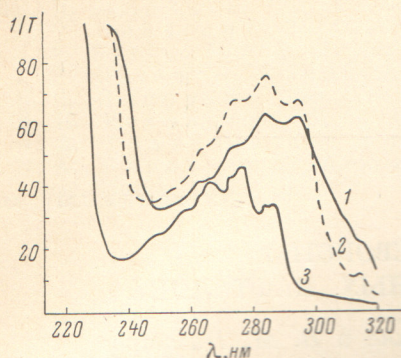


Рис. 1. Спектры поглощения растворов динафтила (1), динафтилэтана (2) и нафталина (3) в метилциклогексане.

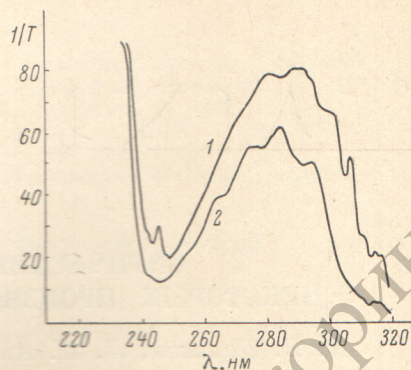


Рис. 2. Спектры поглощения растворов аценафтена (1) и бензилнафталина (2) в метилциклогексане.

Были исследованы спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции вышеуказанных соединений. Спектры поглощения органических растворов этих веществ регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-8. Люминесцентные свойства исследовали в усло-

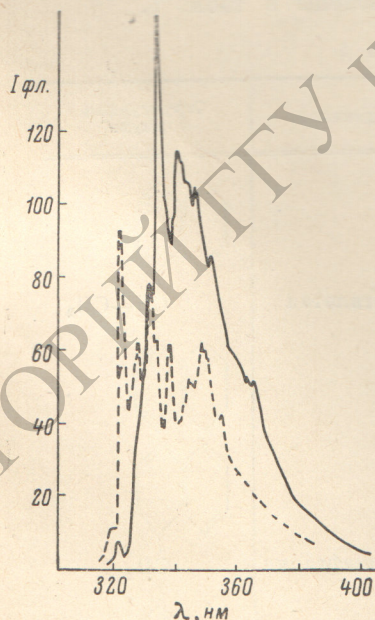


Рис. 3. Спектры флуоресценции аценафтена (сплошная линия) и бензилнафталина (штриховая) в метилциклогексане.

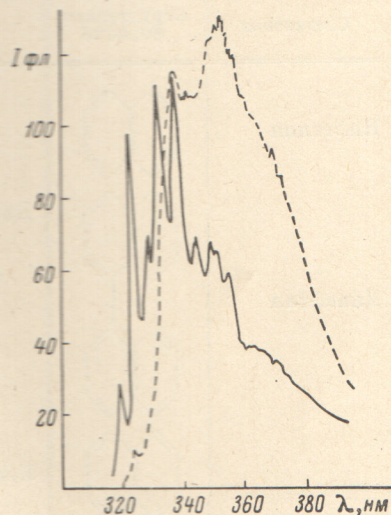


Рис. 4. Спектры флуоресценции динафтилэтана (сплошная линия) и динафтила (штриховая) в метилциклогексане.

виях эффекта Шпольского. В качестве матрицы-растворителя применяли циклогексан, метилциклогексан, метилциклогексанол, н.-гексан, н.-нонан, н.-декан. Спектры флуоресценции органических растворов регистрировали при 77 К на спектрофлуориметре СДЛ-1 при монохроматическом возбуждении ($\lambda=254$ нм). Спектры фосфоресценции регистрировали на фотоэлектрической установке с искровым фосфороскопом (W—Fe электроды) [11].

Спектры поглощения растворов исследуемых веществ (кроме динафтилметана) в метилциклогексане представлены на рис. 1 и 2. Для сравнения на одном из них приведен спектр поглощения нафталина. Концентрация

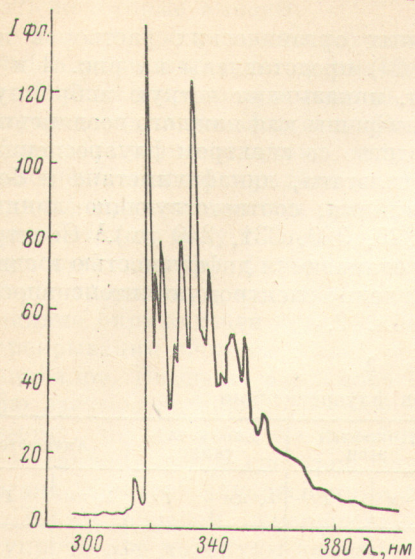


Рис. 5. Спектр флуоресценции нафталина в метилциклогексане.

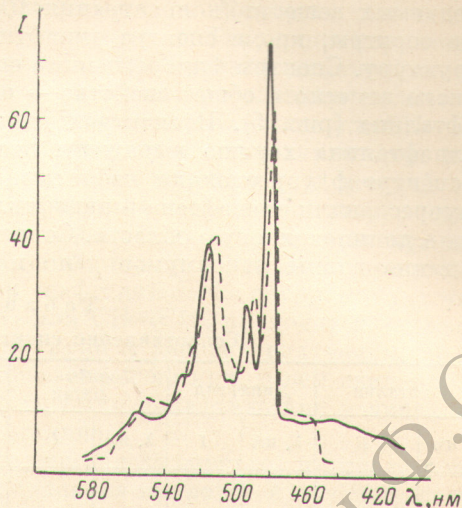


Рис. 6. Спектры фосфоресценции ацетнафтена (сплошная линия) и бензилнафталина (штриховая) в метилциклогексане.

всех растворов 10^{-5} М. Спектры имеют интенсивную полосу поглощения в коротковолновой области и широкую полосу, имеющую 5—6 максимумов, в области 250 ÷ 310 нм. Спектры поглощения динафтила, динафтил-

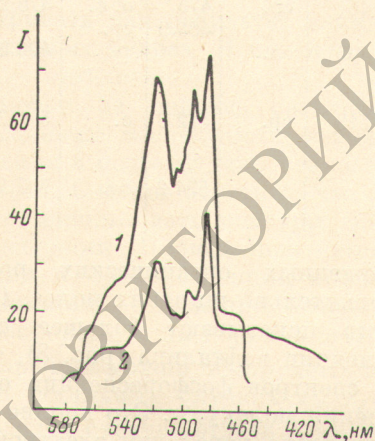


Рис. 7. Спектры фосфоресценции динафтила (1) и динафтилметана (2) в метилциклогексане.

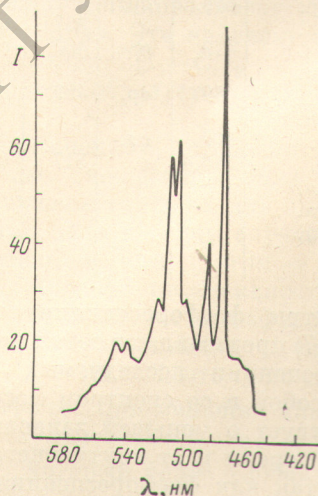


Рис. 8. Спектр фосфоресценции нафталина в метилциклогексане.

этана, динафтилметана и бензилнафталина очень похожи и различаются лишь соотношением интенсивностей отдельных максимумов. Заметно также сходство полученных спектров со спектром поглощения нафталина. При этом спектры поглощения исследуемых веществ по сравнению со спектром нафталина смещены в длинноволновую сторону на ~ 10 нм. Кроме того, наблюдается относительное возрастание интенсивности длинноволновых максимумов, особенно у динафтила (рис. 1, кривая 1). Спектр поглоще-

ния аценафтена (рис. 2, кривая I) еще больше смещен в длинноволновую сторону (на 15 нм) и в нем наблюдается больше изменений: «нафталиновые» максимумы более размыты и появляется несколько дополнительных узких полос (244, 306 и 310 нм).

Спектры флуоресценции замороженных органических растворов исследуемых веществ (концентрация 10^{-2} М) представлены на рис. 3 и 4. Все спектры, кроме спектра динафтила, показывают четкую вибронную структуру. Спектры флуоресценции специфичны для каждого соединения, однако заметно и общее свойство — сходство со спектром флуоресценции нафталина (рис. 5). В спектрах динафтилэтана, динафтилметана и бензилнафталина хорошо выражены квазилинии, соответствующие линиям в спектре флуоресценции нафталина (325, 320, 331, 340 нм).¹ Спектры флуоресценции аценафтена и динафтила отличаются диффузностью и сдвигом в длинноволновую область. Сопоставление спектров по интенсивности и длине волны максимумов дано в табл. 2.

Таблица 2
Сопоставление спектров флуоресценции

Нафталин		Динафтил		Динафтилметан		Динафтилэтан		Бензилнафталин		Аценафтен	
λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I
316	сл.					319.3	сп.	319.8	сл.	321.3	сл.
320.8	оч. с.										
323.5	сл.										
325.4	сп.	325	сл.	325	с.	325	оч. с.	324	с.	326.8	оч. сл.
329	сл.							329	сл.	332	сл.
331	с.			331	сл.	331	сл.	сл.			
335.8	оч. с.			335	с.	335	с.	333.6	сп.	336.5	оч. с.
340.8	сп.	340.2	сп.	340.2	с.	340.2	с.	339.9	сп.	342.4	сп.
345.2	оч. сл.							346.2	сл.		
349	сп.			346.6	сл.	346.6	сл.			349.8	сл.
352.2	сп.	355.6	сп.	351	сл.	351	сл.	350.2	сп.	353.3	сл.
358	сл.			357	оч. сл.	355	оч. сл.	355.8	оч. сл.		
470.7	оч. с.	479	с.	480	сп.	481	сп.	475	о. с.	478.2	оч. с.
482.3	сп.							485.9	сп.		
		489	сп.	489	сл.	493	сл.			494.8	сп.
498.4	сл.										
503.6	с.	502	сл.								
508	с.	516.4	с.	517	сп.	518	сп.	512.6	с.	516.2	с.
518	сл.										
539.5	сл.										
548.5	сл.							554.2	сл.	557.2	сл.

Спектры фосфоресценции замороженных органических растворов (рис. 6, 7) представляют собой ряд сравнительно широких полос. Спектры фосфоресценции исследуемых веществ показывают большее сходство между собой и со спектром фосфоресценции нафталина (рис. 8), что свидетельствует о меньшей зависимости спектров фосфоресценции от окружающей среды и от внутреннего строения молекулы. Это вполне закономерно, так как фосфоресценция обусловлена переходом электрона в основное состояние с более глубоко лежащего (по сравнению с синглетным) триплетного уровня молекулы, менее подверженного влиянию окружающей среды. Кроме того, это свидетельствует и о меньшей зависимости положения триплетных уровней от структуры молекулы.

Вопрос о связи люминесцентных свойств с химическим строением ароматических веществ является одним из основных вопросов молекулярной спектроскопии. До сих пор нет однозначного решения данного вопроса, хотя значительные успехи достигнуты при исследовании ароматических

¹ Спектры флуоресценции, так же как и спектры поглощения и фосфоресценции динафтилметана, на рисунках не приведены, так как они подобны спектрам динафтилэтана.

соединений с цепочечной структурой. Решение этого вопроса значительно облегчается при использовании эффекта Шпольского. Анализ полученных данных по оптическим свойствам исследуемых соединений позволяет сделать некоторые выводы.

Вид спектра и степень разрешения зависят от взаимного расположения «нафталиновых» групп и имеющихся радикалов. Как уже отмечалось, это больше выражено в спектрах флуоресценции. Так, например, спектр флуоресценции динафтила диффузен и как бы смещен в длинноволновую область, что, по-видимому, связано с наложением большого количества фоонов. С введением радикалов CH_2 в случае динафтилметана или $\text{CH}-\text{CH}_2$ в динафтилэтана спектры приобретают квазилинейчатый характер и приближаются по виду к спектру флуоресценции нафталина. Причиной особенностей спектра флуоресценции динафтила можно считать, с одной стороны, меньшую жесткость молекулы динафтила, более «чувствуюющей» влияние окружающей среды, и, с другой стороны, большую вероятность перекрывания системы π -электронов «нафталиновых» групп в отсутствие радикалов. Введение радикалов CH_2 или $\text{CH}-\text{CH}_2$ приводит к уменьшению взаимодействия «нафталиновых» групп и энергия излучения, по-видимому, локализуется на какой-нибудь одной из них, о чем свидетельствует также подобие спектров флуоресценции динафтилэтана и динафтилметана спектру флуоресценции нафталина.

Таким образом, уменьшение внутримолекулярного взаимодействия и упрочнение молекулы введением радикалов приводит к лучшему разрешению спектра и уменьшению фоновому крыла. По той же причине, по-видимому, спектр флуоресценции бензилнафталина также подобен спектру флуоресценции нафталина. Следовательно, энергия излучения и в этом случае локализуется в нафталиновом «ядре», а бензил-радикал, отделенный от него CH_2 -радикалом, не оказывает на спектр заметного влияния.

Сдвиг спектра флуоресценции и фосфоресценции аценафтена в длинноволновую область нельзя объяснить только возрастанием фоновому крыла, как в случае динафтила. Он связан, по-видимому, и с изменением системы энергетических уровней, так как длинноволновое смещение наблюдается и в спектре поглощения аценафтена. Эти изменения следует рассматривать как результат влияния радикала CH_2-CH_2 на π -систему нафталинового «ядра». В молекуле аценафтена образуется как бы третья «кольца» — пятичленное.

Несмотря на подобие спектров люминесценции, особенно спектры флуоресценции исследуемых веществ более специфичны, чем спектры поглощения и поэтому дают возможность использовать их для аналитических целей. Следует отметить, что для этой цели в одном случае целесообразнее использовать спектры флуоресценции, а в другом — спектры фосфоресценции. Проведенное нами сопоставление интенсивности флуоресценции и фосфоресценции показало, что в случае динафтилэтана и динафтилметана отношение интенсивности флуоресценции к интенсивности фосфоресценции порядка десяти ($I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}} \sim 10$) и поэтому по спектрам флуоресценции можно обнаружить эти вещества при меньших концентрациях. В остальных случаях $I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}} \sim 5$ или одного порядка, и поэтому предпочтение следует отдать тому методу, который более удобен по техническим условиям работы.

Литература

- [1] K. Hausser, H. Kuhn, E. Kuhn. Z. phys. Chem., 29, 417, 1935.
- [2] K. Hausser, H. Kuhn, A. Smakula. Z. phys. Chem., 29, 384, 1935.
- [3] Г. В. Гобов. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 11, 1963.
- [4] В. Л. Левшин, Х. И. Мамедов. Опт. и спектр., 12, 593, 1962.
- [5] Г. В. Гобов. Опт. и спектр., 15, 362, 1963.
- [6] M. Calvin, W. Alter. J. Chem. Phys., 199, 765, 1951.
- [7] О. П. Харитонова. Опт. и спектр., 10, 745, 1961.
- [8] A. Sandoval, L. Zechmeister. J. Am. Chem. Soc., 69, 553, 1947.
- [9] Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов. Опт. и спектр., 18, 227, 1965.
- [10] Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов. Опт. и спектр., 13, 676, 1962.
- [11] А. В. Карякин, Л. И. Аникина, В. М. Пивоваров. Ж. прикл. спектр., 22, 361, 1975.

Поступило в Редакцию 16 мая 1974 г.